

*See English Equivalent US 5,114,994***EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR****Publication number:** JP3277619**Publication date:** 1991-12-09**Inventor:** ITO HIROMI; TAKAHASHI ICHIRO; KANEGAE YUZO**Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP**Classification:**

- international: C08G59/00; C08G59/20; C08G59/30; C08G59/40;
C08G59/62; C08G77/42; C08L63/00; C08L83/04;
C08L83/06; H01L23/29; H01L23/31; C08G59/00;
C08G77/00; C08L63/00; C08L83/00; H01L23/28; (IPC1-
7): C08G59/20; C08G59/62; C08L63/00; H01L23/29;
H01L23/31

- European: C08G59/30F; C08G77/42; C08L63/00; C08L83/06

Application number: JP19900198272 19900724**Priority number(s):** JP19900198272 19900724; JP19900075128 19900323**Also published as:**

US5114994 (A1)

BE1006505 (A)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP3277619**

PURPOSE: To obtain the title composition improved in heat resistance, humidity resistance, toughness and a glass transition temperature by mixing a flexibilizer comprising a specified modified silicone oil with an epoxy resin, a cure accelerator, a filler, a mold release, a colorant and a surface treatment.

CONSTITUTION: A terminal and/or internal hydroxy phenylated silicone comprising a copolymer comprising a hydroxyphenylated modified silicone oil of formula I (wherein R<1> to R<3> are each a bivalent organic group; R<4> to R<10> are each 1-10C alkyl, 1-10C alkoxy, 1-10C hydroxyalkyl, phenyl or 1-10C fluoroalkyl; a is 5-300; b is 0-10; and $0 \leq [b/(a+b)] \leq 0.32$) and an epoxidized modified silicone oil of formula II (wherein R<11> to R<13> are each R<1>; R<14> to R<20> are each R<4>; c is a; d is b; and $0 \leq [d/(c+d)] \leq 0.32$) and/or an epoxy resin having epoxy on each terminal and represented by formula III (wherein R<21> and R<22> are each a direct bond or R<1>; e is 0-20; and the H atom(s) of the benzene ring may be substituted) is added to a composition comprising an epoxy resin, a curing agent, a cure accelerator, a filler, a mold release, a colorant and a surface treatment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平3-277619

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 59/20
59/62
C 08 L 63/00
H 01 L 23/29
23/31

識別記号

NHR
NJ J
NKB

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

④ 公開 平成3年(1991)12月9日

6412-4M H 01 L 23/30

R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-198272

⑯ 出 願 平2(1990)7月24日

優先権主張 ⑰ 平2(1990)3月23日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平2-75128

⑳ 発 明 者 伊 藤 浩 美 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
生産技術研究所内
㉑ 発 明 者 高 橋 一 郎 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
生産技術研究所内
㉒ 発 明 者 鐘 ケ 江 裕 三 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
生産技術研究所内
㉓ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
㉔ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

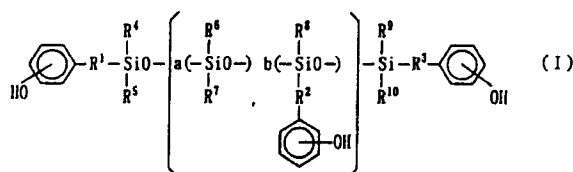
0.32) で示されるヒドロキシフェニル基を有する
変性シリコンオイルと、一般式(II)：

1. 発明の名称

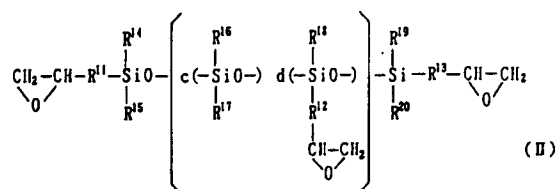
半導体封止用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

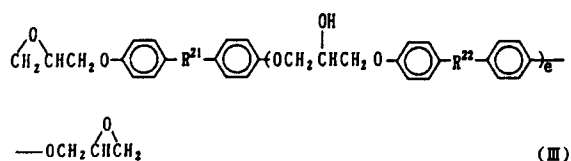
(1) 一般式(I)：



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ2価の有機基、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、フェニル基または炭素数1～10のフッ素置換アルキル基、 a は5～300の整数、 b は0～10の整数、ただし $0 \leq [b/(a+b)] \leq$



(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ2価の有機基、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{20}$ はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、フェニル基または炭素数1～10のフッ素置換アルキル基、 c は5～300の整数、 d は0～10の整数、ただし $0 \leq [d/(c+d)] \leq$ 0.32) で示されるエポキシ基を有する変性シリコンオイルおよび(または)一般式(II)：



(式中、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ直接結合または2価の有機基、 e は0～20の整数を示す、ベンゼン環の水素原子は置換されていてもよい)で表わされる両末端にエポキシ基を有するエポキシ樹脂との共重合体からなる末端および(または)内部ヒドロキシフェニル基含有シリコンを可撓化剤として含有し、

エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、充填剤、離型剤、着色剤および表面処理剤を含有してなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関

関性に乏しく、素子に加わる応力が大きいためである。

一般に半導体封止用エポキシ樹脂組成物の応力を低減させる方法には、樹脂の熱膨張率を小さくして熱歪を小さくする方法と、弾性率を小さくして熱歪による応力を小さくする方法とが知られている。また、耐熱性、耐湿性を保持しながら、熱歪の小さい温度領域を広げるためには、ガラス転移温度を高くする必要がある。

前記低応力化の方法としては、可撓化剤を添加する方法があるが、従来から使用されている可撓化剤(たとえば長鎖アルキレンポリアミン、ポリオキシアルキレングリコール、長鎖状アルキレンオキサイドを有するビスフェノールA型ジグリシジルエーテル)を配合して弾性率を低下させる方法には、硬化物のガラス転移温度が大きく低下し、耐熱性、耐湿性が低下するという欠点がある(特公昭59-8718号公報、特開昭59-30820号公報、特開昭59-226088号公報など参照)。

一方、耐湿性およびガラス転移温度の低下が小

する。さらに詳しくは、可撓化剤としてヒドロキシフェニル基を有する変性シリコンオイルとエポキシ基を有する変性シリコンオイルおよび

(または)2官能性エポキシ樹脂との新規な共重合体を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂本来の耐湿性および耐熱性を保持し、かつ低弾性率で低膨張率、高ガラス転移温度、高靱性の硬化物を提供する半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

[従来の技術・発明が解決しようとする課題]

近年、半導体素子は、高集積化に伴ってチップ面積が大型化され、樹脂が薄肉化されており、従来のエポキシ樹脂組成物で封止して半導体部品を製造すると、チップにクラックが生じたり、ボンディング線の切断、アルミ配線のスライド、封止樹脂のクラックなどが生じたりしやすいという問題がある。これらは半導体部品には致命的な故障である。これは、従来の半導体封止用エポキシ樹脂組成物が、おもに耐熱性、耐湿性を良好にするという観点から開発されており、その硬化物が可

さい可撓化剤としては、両末端にエポキシ樹脂と反応しうる官能基を有するポリブタジエンや、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体などからえられるエラストマ変性可撓化剤も考察されている(特開昭58-174416号公報、特公昭58-108220号公報、特開昭58-184204号公報、特公昭62-9248号公報、特開昭59-113021号公報、特開昭59-58024号公報など参照)。しかしながら、前記エラストマ変性可撓化剤には、高温時においてエラストマ中の不飽和結合が酸化され劣化するために、可撓化効果が消失するという問題がある。

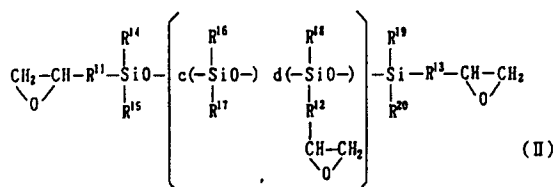
また、高温下の電気特性、熱安定性において優れた可撓化剤である低弾性率のシリコン樹脂やシリコンゴムを分散させるという方法も知られている(特開昭62-84147号公報、特開昭56-4847号公報、特開昭64-29450号公報など参照)。しかし、シリコン樹脂は金属との接着性が乏しく、シリコンゴムはエポキシマトリクスとの界面強度が弱いため硬化物の透湿性が大きくなり、耐湿性がわるく、機械強度も弱いという点で信頼性に

かけるという問題点がある。

本発明者らは、可撓化剤としてエポキシ基を有する変性シリコンオイルとフェノールノボラック樹脂との予備反応物を用いたエポキシ樹脂組成物が、耐熱性および耐湿性を有し、かつ低弾性率の硬化物を与えうることをすでに見出している(特公昭62-83158号明細書参照)。また、ヒドロキシフェニル基を有する変性シリコンオイルとエポキシ樹脂との予備反応物が、耐熱性、耐湿性を有し、かつ低弾性率、低熱膨張率、高ガラス転移温度の硬化物を与えることをすでに見出している(特願昭63-115269号明細書および特願昭63-161849号明細書参照)。

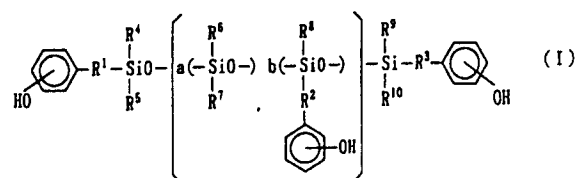
〔課題を解決するための手段〕

本発明は、前記樹脂組成物が有する特性、すなわち耐熱性、耐湿性、低弾性率、低熱膨張率、高ガラス転移温度に加えて、さらにシリコンの微細分散化により従来以上の高靱性を有する硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物をうることを目的とする。

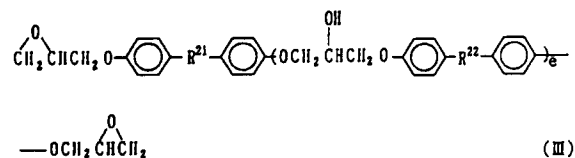


(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ2価の有機基、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{20}$ はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、フェニル基または炭素数1～10のフッ素置換アルキル基、 c は5～300の整数、 d は0～10の整数、ただし $0 \leq [d/(c+d)] \leq 0.32$) で示されるエポキシ基を有する変性シリコンオイルおよび(または)一般式(Ⅲ)：

すなわち本発明は、一般式(I)：



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ2価の有機基、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、フェニル基または炭素数1～10のフッ素置換アルキル基、 a は5～300の整数、 b は0～10の整数、ただし $0 \leq [b/(a+b)] \leq 0.32$) で示されるヒドロキシフェニル基を有する変性シリコンオイルと、一般式(Ⅱ)：



(式中、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ直接結合または2価の有機基、 e は0～20の整数を示す、ベンゼン環の水素原子は置換されていてもよい) で表わされる両末端にエポキシ基を有するエポキシ樹脂との共重合体からなる末端および(または)内部ヒドロキシフェニル基含有シリコンを可撓化剤として含有し、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、充填剤、離型剤、着色剤および表面処理剤とを含有してなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

〔作用〕

本発明に用いられる可撓化剤は、変性シリコンオイルに含まれるフェノール性水酸基と、別の変性シリコンオイルに含まれるエポキシ基および(または)2官能性エポキシ樹脂に含まれるエ

ポキシ基とを反応させ、シリコンのポリマー鎖間に炭化水素部を持たせたブロックまたはグラフト共重合体であるため、可撓化成分であるシリコンと主剤であるエポキシ樹脂との相溶性をあげることができ、強靱化が可能になる。また可撓化剤はヒドロキシフェニル基を含有するため、エポキシ樹脂と反応でき、成形時のしみ出しや離型性が改善される。

〔実施例〕

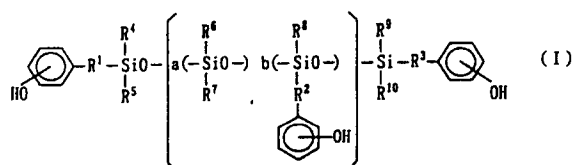
本発明の組成物の主剤として用いられるエポキシ樹脂の具体例としては、たとえばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルベンゼン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、トリス(グリシドキシフェニル)メタンなどの多官能型エポキシ樹脂などがあげられる。また、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂に限らず2官能エポキシ樹脂を用いてもよく、該2官能エポキシ樹脂

の具体例としては、たとえばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレンなどの複素環骨格エポキシ樹脂など、また両末端にエポキシ基を有するエビス型のあるエポキシ樹脂があげられる。さらには前記エポキシ樹脂に種々の置換基を持たせた構造のエポキシ樹脂などもあげられるが、これらに限定されるものではない。

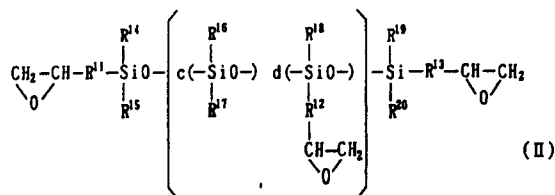
これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

本発明に用いられる硬化剤の具体例としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アルキル変性フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタンなどの多官能型フェノール樹脂などのフェノール硬化剤や、酸無水物、多官能型アミノ化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

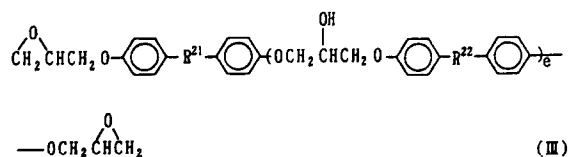
本発明に可撓化剤として用いられる末端および(または)内部ヒドロキシフェニル基含有シリコン(以下、可撓化剤ともいう)は、一般式(I):



で示されるヒドロキシフェニル基を有する変性シリコンオイル(以下、変性シリコンオイルAともいう)と、
一般式(II):



で示されるエポキシ基を有する変性シリコンオイル(以下、変性シリコンオイルBともいう)および(または)一般式(III):



で示される両末端にエポキシ基を有するエポキシ樹脂(以下、2官能性エポキシ樹脂ともいう)との共重合体からなる。なお、一般式(I)または一般式(II)中の繰返し単位の並び方に限定はなく、ランダム共重合であってもよく、ブロック共重合であってもよい。

したがって、本発明に用いる可撓化剤は、変性シリコンオイルAと変性シリコンオイルBとの共重合体であってもよく、変性シリコンオイルAと2官能性エポキシ樹脂との共重合体であっ

てもよく、変性シリコンオイルAと変性シリコンオイルBと2官能性エポキシ樹脂との共重合体であってもよく、これらの共重合体を併用したものであってもよい。

変性シリコンオイルBが用いられたばあいには、変性シリコンオイルAと変性シリコンオイルBの間に相溶性の高い有機結合部をもたせることができ、相溶性の高いシリコンオイルが生まれる。2官能性エポキシ樹脂が用いられたばあいには、たとえば2個の変性シリコンオイルAの間に相溶性の高い2官能性エポキシ樹脂が結合した構造になり、粘性をもたせることができる。

前記変性シリコンオイルAまたは変性シリコンオイルBは、平均分子量2000以下では相溶化剤として働き、また平均分子量2000より大きいシリコンオイルでは低粘性率化剤として働く成分である。

前記一般式(I)中の $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ2価の有機基であり、その具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレ

ン基などの炭素数1～5のアルキレン基、

$-C_3H_6OC_3H_6-$ などのエーテル構造、複素環構造、ビシクロ骨格、ビフェニル骨格などがあげられる。なお、b個の R^2 は同種でもよく、異種でもよい。

$R^4 \sim R^6$ は、それぞれ、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、1-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基などの炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、たとえば $HOCH_2-$ 、 $(HO)_2CH-$ 、 $HO-CH_2-CH_2-$ 、

$HO-C_3H_6-$ 、 $(HOCH_2)_2CH-$ などの炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5のヒドロキシアルキル基、フェニル基または、たとえば $CF_3CH_2CH_2-$ 、

$CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2-$ などの炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5のフッ素置換アルキル基である。なお、a個の R^6 、a個の R^7 、b個の R^8 はそれぞれ同種でもよく、異種でもよい。

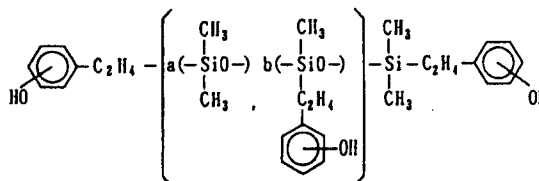
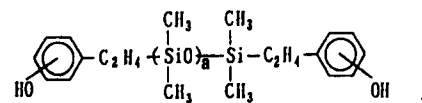
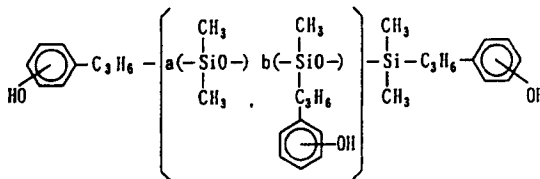
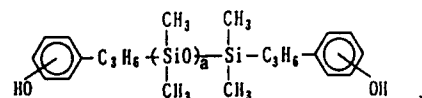
aは5～300、好ましくは7～250の整数であ

る。aが5未満では可撓化剤としての効果がなく、耐熱性も低下し、300をこえると強度が極端に低下する。

さらに、 $b/(a+b)$ は0～0.32、好ましくは0～0.25である。 $b/(a+b)$ が0.32をこえると官能基が多すぎるため、ゲル化が起こったり、エラストマとしての効果が低下する。

変性シリコンオイルAのヒドロキシフェニル基の水酸基当量は100～13000が好ましく、250～8000がさらに好ましい。また、1分子当りのヒドロキシフェニル基の個数は2～12個が好ましい。ヒドロキシフェニル基の水酸基当量や1分子当りのヒドロキシフェニル基の数が前記の範囲を外れると、ヒドロキシフェニル基が少ないばあいには変性シリコンオイルBや2官能性エポキシ樹脂との反応時に反応が充分に進行しなくなる傾向があり、またヒドロキシフェニル基が多いばあいには、反応時にゲル化したりする傾向がある。

変性シリコンオイルAの好ましい例としては、たとえば



などがあげられる。

変性シリコンオイルBを示す前記一般式(Ⅱ)中の $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ前記 $R^1 \sim R^3$ と同様の2価の有基機である。d個の R^{12} は同種でもよく、異種でもよい。

$R^{14} \sim R^{20}$ はそれぞれ前記 $R^4 \sim R^{10}$ と同様のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、フェニル基またはフッ素置換アルキル基である。c個の R^{16} 、c個の R^{17} 、d個の R^{18} はそれぞれ同種でもよく、異種でもよい。

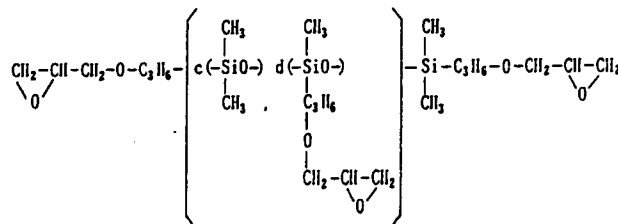
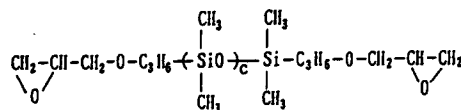
cは5～300、好ましくは7～250の整数である。cが5未満では可撻化剤としての効果がなく、耐熱性も低下し、300をこえると強度が極端に低下する。

さらに、 $d/(c+d)$ が0～0.32、好ましくは0～0.25である。 $d/(c+d)$ が0.32をこえると官能基が多すぎるため、ゲル化が起こったり、エラストマとしての効果が低下する。

変性シリコンオイルBのエポキシ基のエポキシ当量は100～13000が好ましく、250～8000が

さらに好ましい。また、1分子当りのエポキシ基の個数は2～12個が好ましい。エポキシ当量や1分子当りのエポキシ基の数が前記の範囲を外れると、エポキシ基が少ないばあいにはシリコンオイルAとの反応時に反応が充分に進行しなくなる傾向があり、またエポキシ基が多いばあいには、反応時にゲル化したりする傾向がある。

変性シリコンオイルBの好ましい例としては、たとえば



などがあげられる。

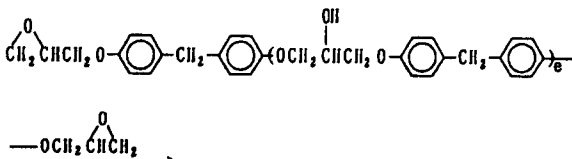
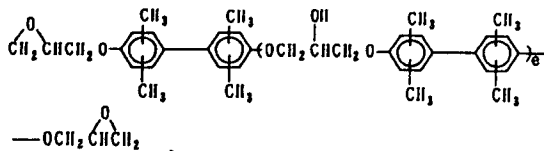
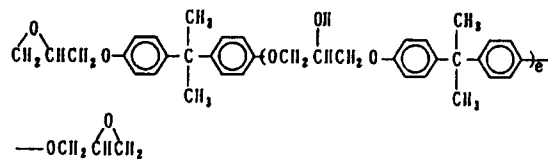
2官能性エポキシ樹脂を示す前記一般式(Ⅲ)中の R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ直接結合または前記 $R^1 \sim R^3$ と同様の2価の有基機である。e個の R^{22} 同種でもよく、異種でもよい。

eは0～20、好ましくは0～18の整数である。eが20をこえると鎖が長くなりすぎて耐熱性が低下する。

一般式(Ⅲ)中のベンゼン環の水素原子は、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基などのアルキル基、フッ素基などで置換されていてもよい。

2官能性エポキシ樹脂の好ましい例としては、たとえば

[以下余白]



などがあげられる。

本発明に用いる可撓化剤は、前記変性シリコンオイルAの1種以上と変性シリコンオイルBの1種以上および（または）2官能性エポキシ樹脂の1種以上とを、変性シリコンオイルAのヒドロキシフェニル基の水酸基（フェノール性水酸基ともいう）と変性シリコンオイルBおよび（または）2官能性エポキシ樹脂のエポキシ基との当量比（フェノール性水酸基／エポキシ基）が1～30となるような割合で反応させたものが好ましく、とくに分子の内部にヒドロキシフェニル基を有するシリコンオイルAを用いるばあいは、ゲル化を防ぐという点から5～30となるような割合が好ましい。

また、変性シリコンオイルBおよび2官能性エポキシ樹脂のエポキシ基の70%以上、さらには90%以上が変性シリコンオイルAのフェノール性水酸基と反応したものが好ましい。未反応のエポキシ基が多くなると、エポキシ樹脂と反応しにくくなる。

とき、 $X/(X+Y)$ が、0.03～0.4、さらには0.05～0.2となるような割合であるのが好ましい。この値が0.03未満ではえられる成形物の弾性率を低下させる効果およびガラス転移温度の向上が小さいばかりでなく、熱膨張率の低下も小さくなりがちになる。逆に0.4をこえると機械的強度が低下する。

本発明の組成物では、主剤として用いられるエポキシ樹脂のエポキシ基および可撓化剤中のエポキシ基の当量の合計と、硬化剤および可撓化剤中のフェノール性水酸基などのエポキシ基との反応に關与する基の当量の合計との比（エポキシ基／エポキシ基との反応に關与する基）が、0.7～1.3の範囲にあるのが本発明の目的にとって好ましい。

本発明に用いられる硬化促進剤としては、通常の触媒である限りとくに限定されるものではなく、その具体例としては、たとえばトリフェニルホスフィンなどのホスフィン類で代表されるリン系化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチ

前記変性シリコンオイルAと変性シリコンオイルBおよび（または）2官能性エポキシ樹脂との反応（予備反応）は、通常、触媒としてアミン系化合物、イミダゾール系化合物、リン系化合物などを用い、チッ素雰囲気下で行なわれる。

触媒として用いられるアミン系化合物の具体例としては、トリメチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイドなど、イミダゾール系化合物の具体例としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールなど、リン系化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、またその有機塩類などがあげられる。

本発明の組成物中の可撓化剤の使用割合は、変性シリコンオイルAの重量、変性シリコンオイルBを用いるばあいは変性シリコンオイルAと変性シリコンオイルBの合計重量をXとし、主剤として用いられるエポキシ樹脂、硬化剤などの有機成分（可撓化剤用の2官能性エポキシ樹脂を用いるばあいはそれを含む）の重量をYとする

ルイミダゾールなどのイミダゾール類、3級アミン類、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7、その有機塩類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

硬化促進剤の添加量は本発明の組成物中0.03～2%（重量%、以下同様）が好ましく、0.05～1%がさらに好ましい。該添加量が2%をこえるとゲル化が速すぎて成形が困難になる傾向があり、0.03%未満では硬化が遅いため硬化物の機械強度が不十分になる傾向がある。

本発明に用いられる充填剤にはとくに限定はなく、その具体例としては、たとえば天然シリカや合成シリカからの破砕シリカ、球状シリカなどの石英粉碎物や、タルク、マイカ、チッ化ケイ素、アルミナなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

無機充填剤の使用量は、本発明の組成物に使用されるエポキシ樹脂の合計量100部（重量部、以下同様）に対して250～2000部が好ましく、400～1600部がさらに好ましい。該使用量が250部未

満ではえられる硬化物の強度、耐熱性、耐衝撃性が低下し、2000部をこえると組成物の流動性が低下して成形しにくくなる傾向がある。

本発明に用いられる離型剤（内部離型剤）にはとくに限定はなく、その具体例としては、たとえば脂肪酸やその金属塩、天然ワックス、合成ワックスなどがあげられる。離型剤の使用量はエポキシ樹脂の合計量 100部に対して0.5～3部が好ましく、1.5～2.2部がさらに好ましい。

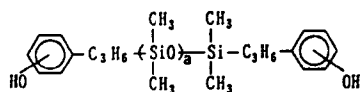
本発明に用いられる着色剤にとくに限定はなく、その具体例としては、たとえばカーボンブラックなどの顔料が用いられる。着色剤の使用量はエポキシ樹脂の合計量 100部に対して0.3～3.0部が好ましく、0.7～1.8部がさらに好ましい。

本発明に用いられる表面処理剤にはとくに限定はなく、その具体例としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、グリシジルトリメトキシシランなどがあげられる。表面処理剤の使用量は、エポキシ樹脂の合計量 100部に対して 0.5～20部が好ましく、1.2～16部がさらに好ましい。

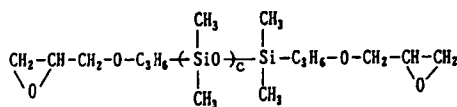
つぎに、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

実施例 1

一般式：



で示され、平均分子量1080でフェノール性水酸基当量 500の変性シリコンオイル（a'）130部と、一般式：



さらに、本発明の組成物には、三酸化アンチモンなどの難燃剤、酸化防止剤などの所望の添加剤が適宜配合されていてもよい。

本発明の組成物は、前記エポキシ樹脂、硬化剤、可撓化剤、硬化促進剤、充填剤、離型剤、着色剤、表面処理剤および要すれば使用される成分を通常の方法（加熱ロールなど）を用いて混練することにより調製することができ、通常の方法により成形することができる。なお、可撓化剤は主剤のエポキシ樹脂と予備反応させて用いてもよい。

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、ヒドロキシフェニル基を有する変性シリコンオイルと、エポキシ基を有する変性シリコンオイルおよび（または）2官能性エポキシ樹脂との共重合体からなる分子末端および（または）分子内部にヒドロキシフェニル基を含有した新規なシリコンを可撓化剤として用いることにより、マトリクス中におけるシリコン成分の分散性をさらに改良したものであり、硬化物は強靱で耐熱性、耐湿性が向上する。

で示され、平均分子量3250でエポキシ当量1600の変性シリコンオイル（b'）150部と、トリフェニルホスフィン 0.5部とを、チッ素をふきこみながら 150℃で20時間反応させ、予備反応物（可撓化剤A）をえた（エポキシ基反応率97%）。

主剤であるエポキシ樹脂（日本化薬製の EOCN1020、WPE 200）、臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬製の BREN-S、WPE 280、硬化剤であるフェノールノボラック樹脂（群栄化学製の PSF4261、水酸基当量 106）、硬化促進剤（トリフェニルホスフィン）、可撓化剤、無機充填剤（熔融シリカ（龍森社製の RD-8））、三酸化アンチモン（三國製練製の）、シランカップリング剤（信越化学工業製の KBM403）、内部離型剤（カルナバワックス）および着色剤（カーボンブラック）を第1表に示す割合で混合したのち、加熱ロールにより混練して、半導体封止用エポキシ樹脂組成物をえた。

えられた組成物をトランスファ成形して（175℃、2分間）、硬化試験片を作製した。

えられた試験片を用いて、曲げ弾性率(JIS K 6911)、曲げ強度(JIS K 6911)、熱機械分析(TMA測定)によるガラス転移温度、熱膨張率およびヒートサイクル(-196℃×30秒～260℃×30秒)100回後のパッケージクラック特性(20個の試験片を用いた)を測定した。結果を第1表に示す。

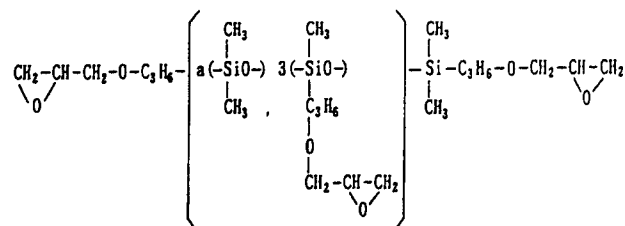
実施例2～5

変性シリコーンオイル(a¹)と同様の構造で分子鎖の両末端にフェノール性水酸基を有し、平均分子量4050で水酸基当量2000の変性シリコーンオイル(a²)200部と、変性シリコーンオイル(b¹)と同様の構造で分子鎖の両末端にエポキシ基を有し、平均分子量1230でエポキシ当量600の変性シリコーンオイル(b²)20部と、トリフェニルホスフィン0.5部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応させ、予備反応物(可撓化剤B)をえた(エポキシ基反応率95%)。

変性シリコーンオイル(a²)150部と、変性シリコーンオイル(b¹)50部と、トリフェニル

ホスフィン0.4部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応させ、予備反応物(可撓化剤C)をえた(エポキシ基反応率98%)。

変性シリコーンオイル(a¹)80部と、一般式：



で示され、平均分子量12000でエポキシ当量2500で分子鎖の内部にエポキシ基を有する変性シリコーンオイル(b³)100部と、トリフェニルホスフィン0.4部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応させ、予備反応物(可撓化剤D)をえた(エポキシ基反応率93%)。

可撓化剤B50部とEOCN1020100部とトリフェニ

ルホスフィン0.5部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間予備反応させ、主剤のエポキシ樹脂の一部と反応した可撓化剤Eをえた(ヒドロキシフェニル基反応率93%)。

第1表に示すように可撓化剤B～Eを使用し、その他の成分を配合したほかは実施例1と同様にして、半導体封止用エポキシ樹脂組成物をえた。

ついで実施例と同様にして硬化試験片を作製し、特性を調べた。結果を第1表に示す。

比較例1～2

可撓化剤としてチバガイギー社製のアルルダイトGY298(比較例1)またはダウケミカル社製のDER736(比較例2)を用いて、実施例1と同様にして第1表に示す配合組成のエポキシ樹脂組成物をえた。

ついで実施例1と同様にして試験片を作製し、特性を調べた。結果を第1表に示す。

比較例3

可撓化剤を用いないで、実施例1と同様にして第1表に示す配合組成のエポキシ樹脂組成物をえ

た。

ついで、実施例1と同様にして試験片を作製し、特性を調べた。結果を第1表に示す。

[以下余白]

第 1 表

実施例 番 号	エポキシ樹脂 (部)		フェノール 硬化剤 (部)	#1 硬化 促進剤 (部)	可 換 化 剤 (部)							#3 無 機 充 填 剤 (部)	#3 三 酸 化 ア ン チ モ ン (部)	#4 そ の 他 材 料 (部)	#4 曲 げ 弾 性 率 (kg/mm ²)	#4 曲 げ 度 (kg/mm ²)	ガラス 転 移 温 度 (℃)	熱膨張 率 ×10 ⁶ (℃ ⁻¹)	ヒート サイクル 故 障 率 (%)
	BOCN1020 (VPE 200)	BREN-S (VPE200)			PSF4261 (水酸基当 量 106)	A	B	C	D	E ^{#2} 298	GY 736								
1	100	10	55	1	23	-	-	-	-	-	540	10	13	1210	13.0	159	16	5	
2	100	10	56	1	-	23	-	-	-	-	540	10	13	1190	12.8	160	16	0	
3	100	10	56	1	-	-	23	-	-	-	540	10	13	1230	13.5	160	17	0	
4	100	10	55.6	1	-	-	-	23	-	-	540	10	13	1030	12.2	158	16	0	
5	54	10	56	1	-	-	-	-	69	-	540	10	13	1200	13.2	160	16	0	
比較例																			
1	100	10	57	1	-	-	-	-	-	23	540	10	13	1320	14.0	146	19	45	
2	100	10	57	1	-	-	-	-	-	-	540	10	13	1340	13.8	149	19	65	
3	100	10	57	1	-	-	-	-	-	-	480	10	13	1630	17.0	157	18	100	

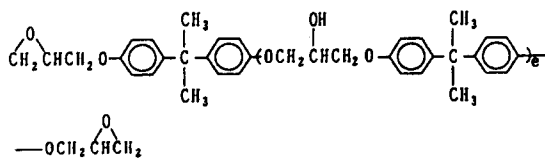
[注] ①: トリフェニルホスフィン

②: 主剤のエポキシ樹脂の一部との予備反応物

③: 溶融シリカ (龍森社製のRD-8)

④: シランカップリング剤 (信越化学工業社製のKBM403) 7部、内部離型剤 (カルナバワックス) 3部および着色剤 (カーボンブラック) 3部

実施例 6 ~ 10

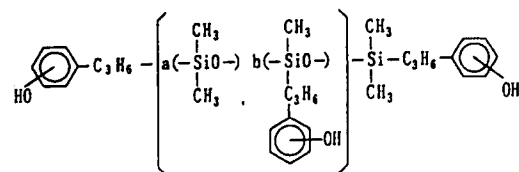
変性シリコンオイル (a¹) 300部と、一般式:

で示され、平均分子量380でエポキシ当量190の2官能性エポキシ樹脂 (エピコート828、油化シエルエポキシ社製) (c¹) 20部と、トリフェニルホスフィン 0.5部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応させ、予備反応物 (可換化剤F) をえた (エポキシ基反応率95%)。

変性シリコンオイル (a²) 200部と、前記2官能性エポキシ樹脂 (c¹) と同様の構造で分子鎖の両末端にエポキシ基を有し、平均分子量1600でエポキシ当量900の2官能性エポキシ樹脂 (エピコート1004、油化シエルエポキシ社製)

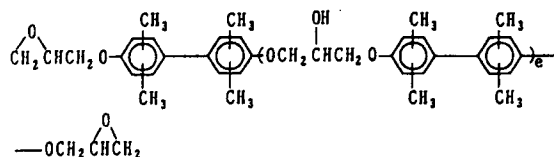
(c²) 25部と、トリフェニルホスフィン 0.5部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応させ、予備反応物 (可換化剤G) をえた (エポキシ基反応率90%)。

一般式:



で示される構造で、分子鎖の両末端と分子鎖の内部にフェノール性水酸基を有し、平均分子量が約11000で水酸基当量2300の変性シリコンオイル (a³) 400部と、2官能性エポキシ樹脂 (c²) 26部と、トリフェニルホスフィン 0.4部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応させ、予備反応物 (可換化剤H) をえた (エポキシ基反応率83%)。

変性シリコンオイル (a¹) 200 部と、一般式：



ドロキシフェニル基反応率89%)。

第1表に示すように可撓化剤F～Jを使用し、その他の成分を配合したほかは実施例1と同様にして、半導体封止用エポキシ樹脂組成物をえた。

ついで実施例と同様にして硬化試験片を作製し、特性を調べた。結果を第2表に示す。

[以下余白]

で示され、エポキシ当量197でビフェニル骨格を有する2官能性エポキシ樹脂(YX-4000、油化シェルエポキシ社製)(c³)20部と、トリフェニルホスフィン0.5部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間反応をさせ、予備反応物(可撓化剤I)をえた(エポキシ基反応率93%)。

可撓化剤F50部とEOCN1020100部とトリフェニルホスフィン0.5部とを、チッ素をふきこみながら150℃で20時間予備反応させ、主剤のエポキシ樹脂の一部と予備反応した可撓化剤Jをえた(ヒ

第 2 表

実施例 番号	エポキシ樹脂 (部)		フェニール 硬化剤(部)	硬化 促進剤 (部)	可 撓 化 剤 (部)							無機 充填剤 (部)	三酸化 アンチ モン (部)	その他の材料 (部)	曲 げ 弾性率 (kg/mm ²)	曲 げ 強 度 (kg/mm ²)	ガラス 転 移 温 度 (℃)	熱膨張 率 ×10 ⁶ (℃ ⁻¹)	ヒート サイクル 放 降 率 (%)
	EOCN1020 (VPE 200)	BREN-S (VPE280)			F	G	H	I	J ^{#2}	GY 298	DER 736								
6	100	10	53	1	21	-	-	-	-	-	-	525	10	13	1250	11.0	162	16	0
7	100	10	56	1	-	23	-	-	-	-	-	540	10	13	1160	10.9	161	16	0
8	100	10	56	1	-	-	21.5	-	-	-	-	513	10	13	1010	10.2	163	15	0
9	100	10	54	1	-	-	-	22	-	-	-	530	10	13	1270	12.0	160	16	0
10	58	10	53	1	-	-	-	-	63	-	-	525	10	13	1230	11.3	159	16	0
比較例																			
1	100	10	57	1	-	-	-	-	-	20	-	540	10	13	1320	14.0	146	19	45
2	100	10	57	1	-	-	-	-	-	-	20	540	10	13	1340	13.8	149	19	65
3	100	10	57	1	-	-	-	-	-	-	-	480	10	13	1630	17.0	157	18	100

[注] #1: トリフェニルホスフィン

#2: 主剤のエポキシ樹脂の一部との予備反応物

#3: 溶融シリカ(龍森社製のRD-8)

#4: シランカップリング剤(信越化学工業株式のKB403)7部、内部離型剤(カルナバワックス)3部および着色剤(カーボンブラック)3部

第1表および第2表に示される結果から明らかに、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物は、耐熱性が高く、低熱膨張率であり、さらに従来のもと同程度またはそれ以上の高ガラス転移温度を達成したものであり、半導体封止用として好適に使用しうることがわかる。

〔発明の効果〕

以上説明したとおり、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、可撓化剤として一般式(I)で示されるヒドロキシフェニル基を有する変性シリコンオイルと、一般式(II)で示されるエポキシ基を有する変性シリコンオイルおよび（または）一般式(III)で示される2官能性エポキシ樹脂との共重合体からなる分子末端および（または）分子内部にヒドロキシフェニル基を有する新規なシリコンを用いることにより、マトリクス中におけるシリコン成分の分散性が向上し、その硬化物は耐熱性、耐湿性を保持し、低熱膨張で低弾性率であり、従来と同程度かそれ以上の高ガラス転移温度で、高靱性の硬化物を提供することができる。